



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

11046 U.S. PTO
10/086845



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Indirizzo industriale

N.

ATTENTI A 000022

*Si dichiara che l'unita' copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma li

22 APR 2002

IL DIRIGENTE

Giov. Proum

AF 23-1031

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MOD.



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A. codice 10000003297390159
Residenza MILANO
2) Denominazione _____ codice _____
Residenza _____

D. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 10000010441370151
denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) _____ gruppo/sottogruppo _____

"ACCOPIATI FRA POLIAMMIDI E COPOLIMERI FLUORURATI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

cognome nome _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) ABUSLENE JULIO A. 3) _____
2) MANZONI CLAUDIA 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____
2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 22
Doc. 2) 1 PROV n. tav. _____
Doc. 3) 1 RIS
Doc. 4) 1 RIS
Doc. 5) 1 RIS
Doc. 6) 1 RIS
Doc. 7) 1

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

MI97A 001767

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

controlla singole priorità

CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA=

obbligatorio

8) attestati di versamento, totale lire

COMPILATO IL 13/03/2001CONTINUA SI/NO NO

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

p. AUSIMONT S.p.A.

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

MILANO

codice 1415

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2001A 000525

Reg. A.

MARZO

L'anno millenovecento

DUEMILAUNO

il giorno

TREDICI

del mese di

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, condata di _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROSANTE

IL DEPOSITANTE



M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12004 ACCO 525

REG. A.

DATA DI DEPOSITO

13/03/2001

A F 2374/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/1111

D. TITOLO

"ACCOPIATI FRA POLIAMMIDI E COPOLIMERI FLUORURATI"

L. RIASSUNTO

MANUFATTI MULTISTRATO COMPRENDENTI ALMENO UN ACCOPPIATO TRA UNO STRATO A BASE DI COPOLIMERI TERMOPROCESSABILI DELL'ETILENE CON CLOROTRIFLUOROETILENE E/O TETRAFLUOROETILENE, E UNO STRATO A BASE DI POLIAMMIDI AVENTI UNA QUANTITÀ DI GRUPPI $-NH_2$ TERMINALI MAGGIORI DI 40 $\mu\text{eq/g}$.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

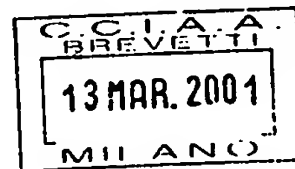
* * * * *

La presente invenzione riguarda multistrati comprendenti almeno un accoppiato tra uno strato costituito da copolimeri termoplastici dell'etilene (E) con clorotrifluoroetilene (CTFE) e/o tetrafluoroetilene (TFE) e almeno un monomero acrilico e da uno strato di poliammide, caratterizzati dall'avere un'adesione tra gli strati elevatissima, tale che alle prove di delaminazione si ottiene la rottura del provino senza separazione degli strati, in ogni caso aventi una forza d'adesione tra gli strati superiore a 10 N/mm, come pure il processo per la loro preparazione.

Detti multistrati mostrano, oltre ad un'elevata adesione tra gli strati, buone proprietà meccaniche ed elevata resistenza chimica.

Per le loro eccellenti proprietà meccaniche le poliammidi vengono impiegate nelle preparazione di "fuel lines" usate nell'industria automobilistica. Tuttavia esse presentano una bassa resistenza chimica ed una certa permeabilità alle benzine contenenti sostanze polari come ad esempio alcoli. Tale permeabilità dà luogo ad emissioni nell'ambiente di sostanze dannose che sono oggetto di restrizione dalle legislazioni della maggior parte dei paesi.

M 2001A000525



Era pertanto sentita l'esigenza di avere a disposizione delle "fuel lines" o manufatti che avessero una bassa permeabilità alle benzine attualmente in uso contenenti sostanze polari.

Sono noti i copolimeri fluorurati termoprocessabili dell'etilene con clorotrifluoroetilene e/o tetrafluoroetilene, ad esempio Halar® commercializzato da Ausimont USA Inc., che rispetto alle poliammidi hanno una elevata resistenza chimica alle benzine contenenti sostanze polari e agli olii lubrificanti particolarmente aggressivi usati nell'industria automobilistica. Tali copolimeri fluorurati hanno tuttavia un costo elevato che ne limita il loro impiego.

Allo scopo di rendere economicamente possibile l'uso dei copolimeri fluorurati sopra indicati si è cercato di preparare manufatti come "fuel lines" in cui detti copolimeri fluorurati vengono accoppiati con poliammidi. Tuttavia l'adesione tra detti polimeri fluorurati e le poliammidi è inesistente. Prove effettuate dalla Richiedente hanno evidenziato che accoppiando i copolimeri fluorurati E/CTFE con le poliammidi, ad esempio applicando una pressione sugli strati sovrapposti mantenuti alla temperatura di rammollimento o co-estrudendo, non si ottiene adesione. Quindi la ricerca è stata orientata a trovare soluzioni tali da rendere possibili questi accoppiamenti.

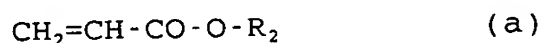
Oggetto della presente invenzione è quello di realizzare manufatti multistrato abbinando le eccellenti proprietà mecca-

niche delle poliammidi con le buone proprietà di resistenza chimica dei copolimeri fluorurati E/CTFE e/o TFE che presentano un'adesione tra gli strati superiore a 10 N/mm.

La Richiedente ha ora sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che è possibile realizzare multistrati, dotati di un'elevata adesione superiore a 10 N/mm, tra copolimeri fluorurati di etilene con CTFE e/o TFE, modificati con un monomero acrilico, e poliammidi aventi un elevato numero di gruppi $-NH_2$ terminali.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un multistrato comprendente almeno un accoppiato tra:

- A) uno strato a base di copolimeri termoprocessabili dell'etilene con clorotrifluoroetilene e/o tetrafluoroetilene modificati con monomeri acrilici di formula:



in cui R_2 è un radicale idrogenato da 1 a 20 atomi di carbonio, di tipo alchilico, lineare o ramificato, cicloalchilico, o H; R_2 opzionalmente contiene Cl, O, N e/o uno o più gruppi funzionali scelti fra $-OH$, $-COOH$, epossido, estere o etere; in cui la quantità del monomero (a) è compresa tra lo 0,01 e il 15% in moli rispetto alla somma dei monomeri dell'etilene e del CTFE e/o TFE; e

- B) uno strato a base di poliammidi aventi una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali tra 40 e 300 $\mu eq/g$, preferibilmente tra 45 a 150 $\mu eq/g$.

Opzionalmente sopra lo strato A) può essere disposto uno strato A1) a base di copolimeri dell'etilene con clorotrifluoroetilene e/o tetrafluoroetilene non contenenti il monomero acrilico (a), e/o sulla superficie libera dello strato B) può essere disposto uno strato B1) a base di poliammide avente una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali inferiore a 40 $\mu eq/g$.

Nel caso in cui sono presenti anche gli strati A1) e B1), gli strati A) e/o B) funzionano da tie-layer e possono avere uno spessore ridotto, essendo le proprietà meccaniche e di resistenza chimica del multistrato fornite dagli strati A1) e/o B1).

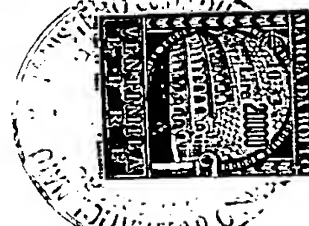
Preferibilmente il comonomero fluorurato di A) e di A1) è il CTFE.

I copolimeri termoprocessabili dello strato A) sono costituiti:

- dal 10 al 70% in moli, preferibilmente dal 35 al 55% di etilene;
- dal 30 al 90% in moli, preferibilmente dal 45 al 65%, di un monomero fluorurato scelto tra tetrafluoroetilene, clorotrifluoroetilene, o loro miscele;
- dallo 0,05% al 15% in moli del comonomero acrilico (a) riferito alla somma dei monomeri precedenti.

Quale monomero acrilico di formula (a) è preferito il n-butilacrilato (n-BuA).

Lo strato A) può anche essere costituito da un blend tra



i copolimeri dello strato A) e i copolimeri dello strato A1) non contenenti il monomero acrilico (a), con la condizione che il blend contenga una quantità di monomero acrilico di formula (a) compresa tra 0,01% e 15% in moli rispetto alla somma totale dei monomeri dell'etilene e del CTFE e/o TFE presenti nel blend.

Nel caso in cui lo strato A) costituisca lo strato esposto di utilizzo la quantità di monomero di formula (a) è preferibilmente inferiore all'1% in moli rispetto alla somma dei monomeri di etilene e di clorotrifluoroetilene e/o tetrafluoroetilene.

Le poliammidi ricche in gruppi $-NH_2$ terminali, maggiore di 40 $\mu eq/g$, possono essere preparate secondo metodi noti, ad esempio secondo USP 4.543.378, in cui viene usato nelle fase di polimerizzazione un agente trasferitore di catena quale, ad esempio, m- o p-xililendiammina, esametilendiammina o dodecimetilendiammina.

La poliammide dello strato B) avente una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali superiore a 40 $\mu eq/g$ può anche essere ottenuta mediante miscelazione di poliammidi a diverso contenuto in $-NH_2$ terminali in modo che la miscela finale contenga una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali superiore a 40 $\mu eq/g$.

Le poliammidi dello strato B), aventi gruppi $-NH_2$ terminali superiore a 40 $\mu eq/g$, possono essere del tipo (co)poliammidi, come ad esempio, poliammide 6 (PA 6), poliammide 66 (PA

66), poliammide 11 (PA 11), poliammide 12 (PA 12).

Le poliammidi dello strato B), aventi gruppi $-NH_2$ terminali superiore a 40 $\mu eq/g$, possono essere opzionalmente addizionate con diammine.

La Richiedente ha anche trovato che il multistrato dell'invenzione dotato di adesioni elevatissime può essere realizzato utilizzando quale strato B) un'blend tra una poliammide avente una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali inferiore a 40 $\mu eq/g$ con lo 0,01-5% in peso, preferibilmente con lo 0,1-2% in peso di una o più diammine.

Utilizzando poliammidi aventi un numero di gruppi $-NH_2$ terminali inferiore a 40 $\mu eq/g$, non additivate con una o più diammine, non si ottengono i risultati dell'invenzione, cioè l'adesione della poliammide allo strato A) risulta trascurabile (peeling force $\ll 1$ N/mm).

Le poliammidi, del tipo aventi gruppi $-NH_2$ terminali inferiore a 40 $\mu eq/g$, possono essere (co)poliammidi, come ad esempio, poliammide 6, poliammide 66, poliammide 11, poliammide 12.

Esempi non limitativi di diammine che possono essere impiegate secondo la presente invenzione sono ammine protette, come ad esempio esametilendiamminacarbammato e N,N'-dicinnamylidene-1,6 esandiammina, diammine alifatiche C_4-C_{20} , come ad esempio dodecildiammina e decildiammina, diammine aromatiche, come ad esempio para-xililendiammina. Preferite sono le diam-

mine protette sia alifatiche che aromatiche.

I (co)polimeri dei singoli strati dell'invenzione possono inoltre contenere additivi standard quali cariche (per esempio politetrafluoroetilene (PTFE), silicati), lubrificanti, pigmenti, "fire retardants", plastificanti, e stabilizzanti termici e all'UV.

Il multistrato della presente invenzione si può ottenere mediante co-estrusione. In alternativa i singoli strati vengono accoppiati mediante riscaldamento alla temperatura di ram-mollimento dei copolimeri che formano gli strati. Il metodo preferito è la co-estrusione, mediante il quale si ottengono, ad esempio, "fuel lines".

Si possono preparare anche sheat-core fibers in cui il core è un Nylon (strato B dell'invenzione) e.g. poliammide, preferibilmente 6,6 arricchita con diammine (secondo la presente invenzione) o una poliammide avente un numero di gruppi NH_2 fra 40 e 300 $\mu\text{eq/g}$; e il sheat (lo strato esterno che ricopre il core di poliammide è uno strato A) della presente invenzione. Opzionalmente sopra lo strato A ci può essere uno strato A' (fluoropolimero dell'invenzione senza il comonomero (a)). B) preferito è una poliammide arricchita con gruppi $-\text{NH}_2$ fra 40 e 300 $\mu\text{eq/g}$. Lo strato A) preferibilmente contiene una quantità inferiore a 1% moli del comonomero (a). Preferibilmente la poliammide del core è un Nylon 6,6 con diammine in eccesso o arricchita di $-\text{NH}_2$ come definito sopra.

Seguono alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

Qui di seguito vengono indicate le seguenti caratterizzazioni effettuate sui polimeri utilizzati:

- Melt Flow Index (M.I.)

il M.I. dei polimeri fluorurati viene misurato secondo la norma ASTM 3275-89, a 275°C e con un peso di 2.16 kg;

- Temperatura di seconda fusione (T_{mII})

la T_{mII} dei polimeri fluorurati viene determinata tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC);

- Gruppi $-NH_2$ terminali

il numero dei gruppi $-NH_2$ terminali delle poliammidi viene determinato mediante la preparazione di una soluzione al 2% di poliammide in m-cresolo e successiva titolazione con acido perclorico.

ESEMPI

ESEMPIO 1

Strato A)

Etilene(E)/Clorotrifluoroetilene(CTFE)/n-Butilacrilato(n-BuA)
48,6/51/0,4 moli%

Il copolimero è stato preparato secondo metodi noti descritti ad esempio nel brevetto EP 866 079 ed è caratterizzato da:

- M.I. 16.5 g/10'
- T_{mII} 236°C



Dal polimero sono state ottenute delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Strato B)

Poliammide '12 (PA 12) avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 110 $\mu eq/g$

Dalla poliammide, avente le caratteristiche sopra indicate, sono state ottenute delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Preparazione dell'accoppiato A/B

Le placchette dei singoli strati A e B, precedentemente ottenute, sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

Mediante applicazione di una forza meccanica si prova a separare lo strato A dallo strato B.

Non si riesce a misurare la forza di distacco tra lo strato A e lo strato B. Incrementando la forza per separare gli strati si arriva alla rottura del manufatto senza ottenere il distacco. Ciò dimostra che l'accoppiato secondo l'invenzione presenta un'elevata adesione.

ESEMPIO 2 (comparativo)

Strato A)

Si utilizza lo stesso copolimero dell'esempio 1, E/CTFE/n-BuA 48,6/51/0,4 moli%.

Strato B1)

PA 12 avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$

Dalla poliammide, avente le caratteristiche sopra indicate, sono state ottenute delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Preparazione dell'accoppiato A/B1

Le placchette dei singoli strati A e B1, precedentemente ottenute, sono state sovrapposte e tenute in pressione, ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

L'accoppiato A/B1 non mostra alcuna adesione tra gli strati.

ESEMPIO 3

Strato A)

Si utilizza lo stesso copolimero dell'esempio 1, E/CTFE/n-BuA 48,6/51/0,4 moli %.

Strato B)

PA 12 avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 51 $\mu eq/g$

La poliammide è stata ottenuta miscelando meccanicamente 330 g di PA 12 dell'esempio 1 ($-NH_2 = 110 \mu eq/g$) con 670 g di PA 12 dell'esempio 2 ($-NH_2 = 22 \mu eq/g$). In seguito il blend è stato pellettizzato in un estrusore Brabender monovite in Hastelloy C-276 di 18 mm di diametro e lunghezza equivalente a 25 volte il diametro, con una temperatura del fuso di $225^\circ C$. Dai granuli sono state preparate delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.



Preparazione dell'accoppiato A/B

Le placchette dei singoli strati A e B, precedentemente ottenute, sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

Mediante applicazione di una forza meccanica si prova a separare lo strato A dallo strato B.

Non si riesce a misurare la forza di distacco tra lo strato A e lo strato B. Ciò dimostra che l'accoppiato dell'invenzione presenta un'elevata adesione tra i singoli strati.

ESEMPIO 4 (comparativo)

Strato A1)

Copolimero E/CTFE/ 49/51 moli %

Il copolimero, privo del comonomero n-BuA, è stato preparato con gli stessi metodi utilizzati per il copolimero dello strato A) dell'esempio 1 e risulta:

- M.I. 15 g/10'
- T_{mII} 240°C

Dal copolimero sono state ottenute delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Strato B1)

Si utilizza la stessa poliammide dell'esempio 2, PA 12 avente gruppi -NH₂ terminali pari a 22 µeq/g.

Preparazione dell'accoppiato A1/B1

Le placchette dei singoli strati, A1 e B1 precedentemente ottenute sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una

temperatura di 270° per 10 minuti.

L'accoppiato A1/B1 non mostra alcuna adesione tra i suoi strati.

ESEMPIO 5 (comparativo)

Strato A1)

Si utilizza lo stesso copolimero dell'esempio 4, E/CTFE 49/51 moli %.

Strato B)

Si utilizza la stessa poliammide dell'esempio 1, PA 12 avente gruppi -NH₂ terminali pari a 110 µeq/g.

Preparazione dell'accoppiato A1/B

Le placchette dei singoli strati, A1 e B, precedentemente ottenute, sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

L'accoppiato A1/B non mostra alcuna adesione tra i suoi strati.

ESEMPIO 6

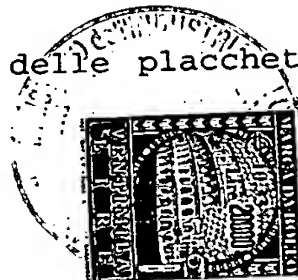
Strato A)

E/CTFE/n-BuA 40/55/5 moli %

Il copolimero è stato preparato con i metodi utilizzati per la preparazione del copolimero dell'esempio 1 ed è caratterizzato da:

- M.I. 15 g/10'
- TmII 180-200°C.

Dal copolimero sono state ottenute delle placchette di



spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Strato B)

Si utilizza la stessa poliammide dell'esempio 1, PA 12 con gruppi $-NH_2$ terminali pari a 110 $\mu eq/g$.

Preparazione dell'accoppiato A/B

Le placchette dei singoli strati, A e B, precedentemente ottenute sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 5 minuti.

Mediante applicazione di una forza meccanica si prova a separare lo strato A dallo strato B.

Non si riesce a misurare la forza di distacco tra lo strato A e lo strato B. Ad elevate forze applicate si provoca la rottura del manufatto senza ottenere il distacco. L'adesione tra gli strati è pertanto elevatissima tale da far considerare l'accoppiato un manufatto integrale.

ESEMPIO 7 (comparativo)

Strato A)

Si utilizza il copolimero dell'esempio 6, E/CTFE/n-BuA 40/55/5 moli %.

Strato B1)

Si utilizza la stessa poliammide dell'esempio 2, PA 12 con gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$.

Preparazione dell'accoppiato A/B1

Le placchette dei singoli strati, A e B1, precedentemente ottenute sono state sovrapposte e tenute in pressione, ad una

temperatura di 270° per 10 minuti.

L'accoppiato A/B1 non mostra alcuna adesione tra i suoi componenti.

ESEMPIO 8

Strato A)

Si utilizza il copolimero dell'esempio 1, E/CTFE/n-BuA 48,6/51/0,4 moli %.

Strato B)

Poliammide PA 12 con gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$ additivata con 1% in peso di diammina

La poliammide è stata preparata additivando 1 Kg di PA 12 in granuli, avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$, con l'1% in peso di esametilendiammina monocarbammato. In seguito è stata pellettizzata in un estrusore Brabender monovite in Hastelloy C-276 di 18 mm di diametro e lunghezza equivalente a 25 volte il diametro con una temperatura del fuso di 225°C. Dai granuli sono state ottenute delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Preparazione dell'accoppiato A/B

Le placchette dei singoli strati, A e B, precedentemente ottenute sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

Mediante l'applicazione di una forza meccanica si prova a separare lo strato A dallo strato B.

Non si riesce a misurare la forza di distacco tra lo

strato A e lo strato B. Applicando forze elevate si ottiene la rottura dell'accoppiato senza avere il distacco degli strati.

ESEMPIO 9

Strato A)

Blend del copolimero E/CTFE/ (49/51 moli %) con il copolimero E/CTFE/n-BuA (40/55/5 moli %) con un rapporto in peso di 97/3

Il blend è stato preparato miscelando 30 g del copolimero dello strato A dell'esempio 6 con 970 g del copolimero dello strato A1 dell'esempio 4. In seguito il blend viene pellettizzato in un estrusore Brabender monovite in Hastelloy C-276 di 18 mm di diametro e lunghezza equivalente a 25 volte il diametro, con una temperatura del fuso di 270°C. Dai granuli sono state preparate delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Strato B)

Poliammide PA 12 avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$ additivata con 0,4% in peso di diammina

La poliammide è stata preparata addizionando 1 Kg di PA 12 in granuli, avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$ con 0,4% in peso di esametilendiammina monocarbammato. In seguito è stata pellettizzata in un estrusore Brabender monovite in Hastelloy C-276 di 18 mm di diametro e lunghezza equivalente a 25 volte il diametro con una temperatura del fuso di 225°C. Dai granuli sono state ottenute delle placchette di spessore 1,5 mm mediante stampaggio a compressione.

Preparazione dell'accoppiato A/B

Le placchette dei singoli strati, A e B, precedentemente ottenute sono state sovrapposte e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

Mediante applicazione di una forza meccanica si prova a separare lo strato A dallo strato B.

Non si riesce a misurare la forza di distacco. Crescenti forze applicate provocano la rottura del manufatto senza avere distacco.

ESEMPIO 10 (comparativo)Strato A1)

Si è utilizzato il polimero dell'esempio 4, E/CTFE/ 49/51 moli %.

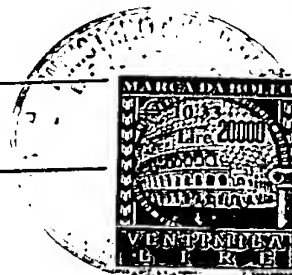
Strato B)

Si è utilizzata la poliammide dell'esempio 8, PA 12 con gruppi -NH₂ terminali pari a 22 µeq/g additivata con 1% in peso di diammina.

Preparazione dell'accoppiato A1/B

Le placchette dei singoli strati, A1 e B, precedentemente ottenute sono state sovrapposte e tenute in pressione, ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

L'accoppiato A1/B non mostra alcuna adesione tra i suoi componenti.





ESEMPIO 11

Accoppiato A/B1 con interposto tie-layer B

Strato A)

Si utilizza il polimero dell'esempio 1 (E/CTFE/n-BuA 48,6/51/0,4 moli %) per preparare mediante stampaggio a compressione una placchetta.

Strato B)

Dalla poliammide dell'esempio 1 (PA 12 avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 110 $\mu eq/g$) è stata ottenuta, mediante stampaggio a compressione, una placchetta con uno spessore di 0,3 mm (tie-layer).

Strato B1)

Si utilizza la stessa poliammide dell'esempio 2 (PA 12 avente gruppi $-NH_2$ terminali pari a 22 $\mu eq/g$) per preparare una placchetta.

Preparazione del Multistrato A/B/B1

Le placchette dei singoli strati, A, B e B1 precedentemente ottenute, sono state sovrapposte nell'ordine A/B/B1, e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

Mediante sforzo meccanico si prova a separare lo strato A dallo strato B1 del multistrato A/B/B1.

Non si riesce a misurare la forza di distacco. Ciò dimostra che il multistrato dell'invenzione presenta un'elevata adesione tra gli strati.



ESEMPIO 12

Accoppiato A1/B con interposto tie-layer A

Strato A1)

Si utilizza il polimero dell'esempio 4 (E/CTFE/ 49/51 moli %) per preparare una placchetta.

Strato A)

Dal copolimero dell'esempio 6 (E/CTFE/n-BuA 40/55/5 moli %) è stata ottenuta, mediante stampaggio a compressione, una placchetta con uno spessore di 0,3 mm (tie-layer).

Strato B)

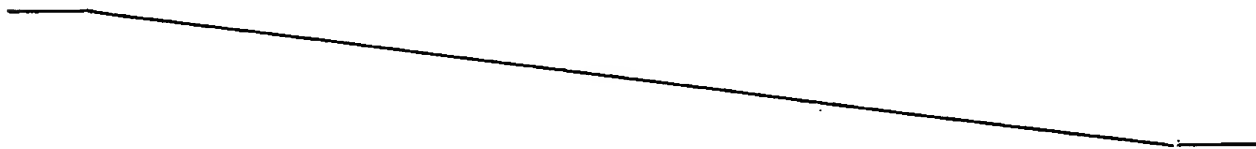
Si è utilizzata la poliammide dell'esempio 9 (PA 12 avente gruppi -NH₂ terminali pari a 22 µeq/g additivata con 0,4% in peso di diammina) per preparare una placchetta.

Preparazione del Multistrato A1/A/B

Le placchette dei singoli strati, A1, A e B, precedentemente ottenute sono state sovrapposte nell'ordine A1/A/B, e tenute in pressione ad una temperatura di 270° per 10 minuti.

Mediante applicazione di una forza meccanica si prova a separare lo strato A1 dallo strato B del multistrato A1/A/B.

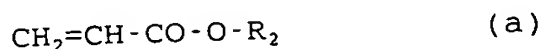
Non si riesce a misurare la forza di distacco. Ciò dimostra che il multistrato secondo l'invenzione presenta un'elevata adesione tra gli strati.



RIVENDICAZIONI

1. Manufatti multistrato comprendenti almeno un accoppiato tra:

A) uno strato a base di copolimeri termoprocessabili dell'etilene con clorotrifluoroetilene e/o tetrafluoroetilene modificati con monomeri acrilici di formula:



in cui R_2 è un radicale idrogenato da 1 a 20 atomi di carbonio, di tipo alchilico, lineare o ramificato, cicloalchilico, o H; R_2 opzionalmente contiene Cl, O, N e/o uno o più gruppi funzionali scelti fra -OH, -COOH, epossido, estere o etere; in cui la quantità del monomero (a) è compresa tra lo 0,01 e il 15% in moli rispetto alla somma dei monomeri dell'etilene e del CTFE e/o TFE; e

B) uno strato a base di poliammidi aventi una quantità di gruppi $-\text{NH}_2$ terminali tra 40 e 300 $\mu\text{eq/g}$, preferibilmente tra 45 a 150 $\mu\text{eq/g}$.

2. Manufatti multistrato secondo la rivendicazione 1 in cui i copolimeri termoprocessabili dello strato A) sono costituiti:

- dal 10 al 70% in moli, preferibilmente dal 35 al 55% di etilene;
- dal 30 al 90% in moli, preferibilmente dal 45 al

- 65%, di un monomero fluorurato scelto tra tetrafluoroetilene, clorotrifluoroetilene, o loro miscele, preferibilmente clorotrifluoroetilene (CTFE);
- dallo 0,05% al 15% in moli del comonomero acrilico
- (a) riferito alla somma dei monomeri precedenti, preferibilmente il n-butilacrilato.
3. Manufatti multistrato secondo le rivendicazioni 1-2 in cui lo strato A) è costituito da un blend tra i copolimeri dello strato A) e gli stessi copolimeri non modificati con il monomero acrilico, con la condizione che il blend contenga una quantità di monomero acrilico di formula (a) compresa tra 0,01% e 15% in moli rispetto alla somma totale dei monomeri dell'etilene e del CTFE e/o TFE presenti nel blend.
4. Manufatti multistrato secondo le rivendicazioni 1-3 in cui le poliammidi dello strato B) sono costituite da una miscela di poliammidi a diverso contenuto di gruppi $-NH_2$ terminali con la condizione che la miscela contenga una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali superiore a 40 $\mu eq/g$.
5. Manufatti multistrato secondo le rivendicazioni 1-4 in cui in luogo dello strato B) si utilizza un blend tra una poliammide avente una quantità di gruppi $-NH_2$ terminali inferiore a 40 $\mu eq/g$ con lo 0,01-5% in peso, preferibilmente con lo 0,1-2% in peso, di una o più diammine.
6. Manufatti multistrato secondo la rivendicazione 5 in cui



le diammine sono scelte nel gruppo formato da esametilendiamminacarbammato, N,N'-dicinnamilidene-1,6 esandiammina, dodecildiammina e decildiammina, para-xililendiammina.

7. Manufatti multistrato secondo le rivendicazioni 1-6 in cui sopra lo strato A) è disposto uno strato A1) a base di copolimeri dell'etilene con clorotrifluoroetilene e/o tetrafluoroetilene non contenente il monomero acrilico (a), e/o sulla superficie libera dello strato B) è disposto uno strato B1) a base di poliammide avente una quantità di gruppi -NH₂ terminali inferiore a 40 µeq/g.
8. Manufatti multistrato secondo le rivendicazioni 1-7 sotto forma di "fuel lines", sheat-core fibers.

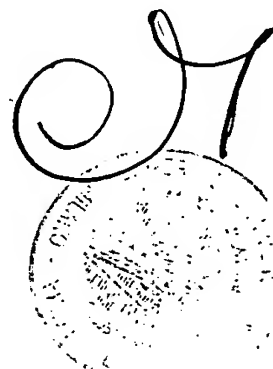
Milano,

13 MAR. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on MARCH 13, 2001 (No. MI2001 A 000525)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

.....*R. Calderaro*.....

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000525

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minutes.

Rome, DEC. 21, 2001

Signed for the Director
of the Department
Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2374/031

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐

residence code ☐

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.

town, (prov.)/country

MILANO

identification code 0000000297390159

2) Surname, name/company, type

town, (prov.)/country

identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐

prof.ref.no. ☐

Surname name SAMA DANIELE

tax code no. 0000010441370151

Name of patent agency SAMA PATENTS

Address Via G.B. Morgagni

no. 2

town MILANO

post code 20129

(prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name ☐

Address

no. ☐

town ☐

post code ☐

(prov.) ☐

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./sucl.): ☐

"COUPLED LAYERS (LAMINATES) BETWEEN POLYAMIDES AND FLUORINATED COPOLYMERS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name

Surname, name

1) ABUSLEME JULIO A.

3) ☐

2) MANZONI CLAUDIA

4) ☐

F. PRIORITY:

priority code ☐

country

type

number

date

1) ☐

2) ☐

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) ☐ 2 RES/YES no 22

2) ☐ RES/YES no ☐

3) ☐ RES/YES/NO

4) ☐ RES/YES/NO

5) ☐ RES/YES/NO no ☐

6) ☐ RES/YES/NO

7) ☐ RES/YES/NO

description with abstract and claims

drawing figures

power of attorney /reference to general power MI97A 001767

designation of inventor

documents of ownership with Italian translations

authorisation

complete name of applicant

8) receipt for payment of fee 565.000=

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 13/03/2001

THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.
SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

CONTINUATION YES/NO NO

C.C.I.A.A.
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF

STATEMENT OF FILING

APPLICATION NO.

MILANO
MI2001A 000525

Reg. A

13/03/2001

day 13

or the month of MARCH

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR

M. CORTONESI

COUPLED LAYERS (LAMINATES) BETWEEN POLYAMIDES
AND FLUORINATED COPOLYMERS

ABSTRACT

Multilayer manufactured articles comprising at least one coupled layer (laminate) between one layer based on thermoprocessable copolymers of ethylene with chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene, and one layer based on polyamides having an amount of -NH_2 end groups higher than 40 $\mu\text{eq/g}$.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to multilayers comprising at least one coupled layer (laminate) between one layer formed by thermoprocessable copolymers of ethylene (E) with chlorotrifluoroethylene (CTFE) and/or tetrafluoroethylene (TFE) and at least one acrylic monomer and by a polyamide layer, characterized in having a very high adhesion among the layers, such that at the delamination tests, the specimen breaking is obtained without the layer separation, in any case having an adhesion force among the layers higher than 10 N/mm, as well as to the process for their preparation.

Said multilayers show, besides a high adhesion among the layers, good mechanical properties and high chemical resistance.

For their very good mechanical properties, polyamides are used in the preparation of fuel lines used in the car industry. However they show a poor chemical resistance and a certain permeability to gasolines containing polar substances such as for example alcohols. Said permeability causes the emission in the environment of dangerous substances which are object of restrictions by the laws of most countries.

The need was therefore felt to have available fuel lines

or manufactured articles having a low permeability to gasolines presently used containing polar substances.

Thermoprocessable fluorinated copolymers of ethylene with chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene, for example Halar[®] sold by Ausimont USA Inc., are known, which compared with polyamides have a higher chemical resistance to gasolines containing polar substances and to particularly aggressive lubricant oils used in the car industry. Said fluorinated copolymers have however a high cost which limits the use thereof.

To make economically possible the use of the above mentioned fluorinated copolymers, it has been tried to prepare manufactured articles as fuel lines wherein said fluorinated copolymers are coupled with polyamides. However the adhesion between said fluorinated polymers and polyamides is inexistent. Tests carried out by the Applicant have shown that by coupling the fluorinated copolymers E/CTFE with polyamides, for example by applying a pressure on the overlapped layers maintained at the softening temperature or by co-extrusion, adhesion is not obtained. Therefore the research has been directed to find solutions such as to make it possible these couplings.

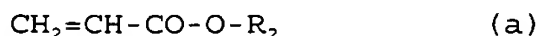
An object of the present invention is to obtain multilayer manufactured articles combining the excellent

mechanical properties of polyamides with the good chemical resistance properties of the fluorinated copolymers E/CTFE and/or TFE which show an adhesion among the layers higher than 10 N/mm.

The Applicant has now surprisingly and unexpectedly found that it is possible to obtain multilayers, having a high adhesion higher than 10 N/mm, between fluorinated copolymers of ethylene with CTFE and/or TFE, modified with an acrylic monomer, and polyamides having a high number of -NH_2 end groups.

An object of the present invention is a multilayer comprising at least one laminate between:

- A) a layer based on thermoprocessable copolymers of ethylene with chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene modified with acrylic monomers of formula:



wherein R_2 is a hydrogenated radical from 1 to 20 carbon atoms, of alkyl, linear or branched type, cycloalkyl type, or H; R_2 optionally contains Cl, O, N and/or one or more functional groups selected from -OH , -COOH , epoxide, ester or ether; wherein the (a) monomer amount is in the range 0.01-15% by moles with respect to the sum of the monomers of ethylene and of CTFE and/or TFE; and

- B) a layer based on polyamides having an amount of -NH_2 end groups in the range 40-300 $\mu\text{eq/g}$, preferably 45-150

$\mu\text{eq/g}$.

Optionally on layer A) a layer A1) can be placed, based on copolymers of ethylene with chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene not containing the acrylic monomer (a), and/or on the free surface of layer B) a layer B1) can be placed based on polyamide having an amount of $-\text{NH}_2$ end groups lower than 40 $\mu\text{eq/g}$.

When also layers A1) and B1) are present, layers A) and/or B) act as tie-layers and they can have a reduced thickness, the mechanical and chemical resistance properties of the multilayer being supplied by layers A1) and/or B1).

Preferably the fluorinated comonomer of A) and of A1) is CTFE.

The thermoprocessable copolymers of layer A) are formed by:

- from 10 to 70% by moles, preferably from 35 to 55% of ethylene;
- from 30 to 90% by moles, preferably from 45 to 65%, of a fluorinated monomer selected from tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, or mixtures thereof;
- from 0.05% to 15% by moles of the acrylic comonomer (a) referred to the sum of the previous monomers.

As acrylic monomer of formula (a), n-butylacrylate (n-BuA) is preferred.

The layer A) can also be formed by a blend between the copolymers of layer A) and the copolymers of layer A1) not containing the acrylic monomer (a), with the proviso that the blend contains an amount of acrylic monomer of formula (a) in the range 0.01%-15% by moles with respect to the total sum of the monomers of ethylene and of CTFE and/or TFE present in the blend.

When layer A) forms the exposed utilization layer, the monomer amount of formula (a) is preferably lower than 1% by moles with respect to the sum of the monomers of ethylene and chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene.

The polyamides rich in -NH_2 end groups, higher than 40 $\mu\text{eq/g}$, can be prepared according to known methods, for example according to USP 4,543,378, wherein a chain transfer agent such as, for example, m- or p-xylylendiamine, hexamethylenediamine or dodecamethylenediamine is used in the polymerization phase.

The polyamide of layer B) having an amount of -NH_2 end groups higher than 40 $\mu\text{eq/g}$ can also be obtained by mixing polyamides having a different content of -NH_2 end groups so that the final mixture contains an amount of -NH_2 end groups higher than 40 $\mu\text{eq/g}$.

The polyamides of layer B), having -NH_2 end groups higher than 40 $\mu\text{eq/g}$, can be of the (co)polyamides type, such as for

example, polyamide 6 (PA 6), polyamide 66 (PA 66), polyamide 11 (PA 11), polyamide 12 (PA 12).

The polyamides of layer B), having -NH_2 end groups higher than $40 \mu\text{eq/g}$, can optionally be added with diamines.

The Applicant has also found that the multilayer of the invention having very high adhesions can be obtained by using as layer B) a blend between a polyamide having an amount of -NH_2 end groups lower than $40 \mu\text{eq/g}$ with 0.01-5% by weight, preferably with 0.1-2% by weight of one or more diamines.

By using polyamides having a number of -NH_2 end groups lower than $40 \mu\text{eq/g}$, not added with one or more diamines, the results of the invention are not obtained, i.e. the adhesion of the polyamide to layer A) results insignificant (peeling force $\ll 1 \text{ N/mm}$).

The polyamides, of the type having -NH_2 end groups lower than $40 \mu\text{eq/g}$, can be (co)polyamides, such as for example, polyamide 6, polyamide 66, polyamide 11, polyamide 12.

Non limitative examples of diamines which can be used according to the present invention are protected amines, such as for example hexamethylenediaminecarbamate and N,N' -dicyclopentylidene-1,6 hexandiamine, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ aliphatic diamines, such as for example dodecylamine and decylamine, aromatic diamines, such as for example para-xylylenediamine. Both aliphatic and aromatic protected diamines are preferred.

The (co)polymers of the single layers of the invention can furthermore contain standard additives such as fillers (for example polytetrafluoroethylene (PTFE), silicates), lubricants, pigments, fire retardants, plasticizers, and thermal and UV stabilizers.

The multilayer of the present invention can be obtained by co-extrusion. Alternatively the single layers are coupled by heating at the softening temperature the copolymers forming the layers. The preferred method is the co-extrusion by which fuel lines are, for example, obtained.

Also sheats-core fibers can be prepared wherein the core is a Nylon (layer B of the invention) e.g. polyamide, preferably 6,6 enriched with diamines (according to the present invention) or a polyamide having a number of NH_2 groups between 40 and 300 $\mu\text{eq/g}$; and the sheat (the external layer covering the polyamide core is a layer A) of the present invention. Optionally over layer A there can be a layer A' (fluoropolymer of the invention without the comonomer (a)). Preferred B) is a polyamide enriched with $-\text{NH}_2$ groups between 40 and 300 $\mu\text{eq/g}$. The layer A) preferably contains an amount of comonomer (a) lower than 1% by moles. Preferably the core polyamide is a 6,6 Nylon with diamines in excess or enriched with $-\text{NH}_2$ as above defined.

Some illustrative but not limitative Examples of the pre-

sent invention follow.

The following characterizations carried out on the used polymers are indicated hereinafter:

- Melt Flow Index (M.I.)

the M.I. of the fluorinated polymers is measured according to ASTM 3275-89, at 275°C and with a load of 2.16 kg;

- Second melting temperature (T_{mII})

the T_{mII} of the fluorinated polymers is determined by differential scanning calorimetry (DSC);

- -NH₂ end groups

the number of the -NH₂ end groups of the polyamides is determined by the preparation of a solution at 2% of polyamide in m-cresol and subsequent titration with perchloric acid.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

Layer A)

Ethylene(E)/Chlorotrifluoroethylene(CTFE)/n-Butylacrylate(n-BuA) 48.6/51/0.4% by moles

The copolymer has been prepared according to known methods described for example in patent EP 866,079 and is characterized by:

- M.I. 16.5 g/10'

- T_{mII} 236°C

From the polymer plaques having a 1.5 mm thickness have been obtained by compression moulding.

Layer B)

Polyamide 12 (PA 12) having $-NH_2$ end groups equal to 110 $\mu eq/g$

From the polyamide, having the above mentioned properties, plaques having a thickness of 1.5 mm have been obtained by compression moulding.

Preparation of the A/B laminate

The plaques of the single layers A and B, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

By applying a mechanical force one tries to separate layer A from layer B.

One cannot measure the adhesion force between layer A and layer B. By increasing the force to separate the layers, one obtains the breaking of the manufactured article without obtaining the separation. This shows that the laminate according to the invention shows a high adhesion.

EXAMPLE 2 (comparative)

Layer A)

The same copolymer of Example 1, E/CTFE/n-BuA 48.6/51/-0.4% by moles is used.

Layer B1)

PA 12 having -NH_2 end groups equal to $22 \mu\text{eq/g}$

From the polyamide, having the above mentioned properties, plaques having a thickness of 1.5 mm have been obtained by compression moulding.

Preparation of the A/B1 laminate

The plaques of the single layers A and B1, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

The A/B1 laminate does not show any adhesion between the layers.

EXAMPLE 3

Layer A)

The same copolymer of Example 1, E/CTFE/n-BuA 48.6/51-/0.4% by moles is used.

Layer B)

PA 12 having -NH_2 end groups equal to $51 \mu\text{eq/g}$

The polyamide has been obtained by mechanically mixing 330 g of PA 12 of Example 1 ($\text{-NH}_2 = 110 \mu\text{eq/g}$) with 670 g of PA 12 of Example 2 ($\text{-NH}_2 = 22 \mu\text{eq/g}$). Then the blend has been pelletized in a single screw Brabender extruder in Hastelloy C-276 having a diameter of 18 mm and a length equivalent to 25 times the diameter, with a melt temperature of 225°C . Plaques having a thickness of 1,5 mm have been prepared from the granules by compression moulding.

Preparation of the A/B laminate

The plaques of the single layers A and B, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

By applying of a mechanical force one tries to separate layer A from layer B.

One cannot measure the separation force between layer A and layer B. This shows that the laminate of the invention shows a high adhesion between the single layers.

EXAMPLE 4 (comparative)Layer A1)

Copolymer E/CTFE 49/51% by moles

The copolymer, lacking of the comonomer n-BuA, has been prepared with the same methods used for the copolymer of layer A) of Example 1 and results:

- M.I. 15 g/10'
- T_{mII} 240°C

Plaques having a thickness of 1.5 mm have been obtained from the copolymer by compression moulding.

Layer B1)

The same polyamide of Example 2, PA 12 having -NH₂ end groups equal to 22 µeq/g is used.

Preparation of the A1/B1 laminate

The plaques of the single layers A1 and B1, previously

obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

The A/B1 laminate does not show any adhesion between the layers.

EXAMPLE 5 (comparative)

Layer A1

The same copolymer of Example 4, E/CTFE 49/51% by moles is used.

Layer B)

The same polyamide of Example 1, PA 12 having -NH₂ end groups equal to 110 µeq/g is used.

Preparation of the A1/B laminate

The plaques of the single layers A1 and B, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

The A1/B laminate does not show any adhesion between the layers.

EXAMPLE 6

Layer A)

E/CTFE/n-BuA 40/55/5% by moles

The copolymer has been prepared by the methods used for the copolymer of of Example 1 and is characterized by:

- M.I. 15 g/10'
- TmII 180°-200°C

Plaques having a thickness of 1.5 mm have been obtained from the copolymer by compression moulding.

Layer B)

The same polyamide of Example 1, PA 12 having -NH_2 end groups equal to 110 $\mu\text{eq/g}$ is used.

Preparation of the A/B laminate

The plaques of the single layers A1 and B1, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 5 minutes.

By applying of a mechanical force one tries to separate layer A from layer B.

One cannot measure the adhesion force between layer A and layer B. At high applied forces the breaking of the manufactured article is caused without obtaining the separation. The adhesion between layers is therefore very high such as to make the laminate considered a single manufactured article.

EXAMPLE 7 (comparative)

Layer A)

The copolymer of Example 6, E/CTFE/n-BuA 40/55/5% by moles is used.

Layer B1)

The same polyamide of Example 2, PA 12 having -NH_2 end groups equal to 22 $\mu\text{eq/g}$ is used.

Preparation of the A/B1 laminate

The plaques of the single layers A and B1, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

The A/B1 laminate does not show any adhesion among its components.

EXAMPLE 8Layer A)

The copolymer of Example 1, E/CTFE/n-BuA 48.6/51/0.4% by moles is used.

Layer B)

Polyamide PA 12 having -NH₂ end groups equal to 22 µeq/g added with 1% by weight of diamine

The polyamide has been prepared by adding 1 kg of PA 12 in granules, having -NH₂ end groups equal to 22 µeq/g, with 1% by weight of hexamethyldiamine monocarbamate. Then it has been pelletized in a single screw Brabender extruder in Hastelloy C-276 having a diameter of 18 mm and a length equivalent to 25 times the diameter, with a melt temperature of 225°C. Plaques having a thickness of 1,5 mm have been obtained from the granules by compression moulding.

Preparation of the A/B laminate

The plaques of the single layers A and B, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a

temperature of 270° for 10 minutes.

By applying a mechanical force one tries to separate layer A from layer B.

One cannot measure the adhesion force between layer A and layer B. By applying high forces there is the breaking of the laminate without having the layer separation.

EXAMPLE 9

Layer A)

Blend of the copolymer E/CTFE/ (49/51% by moles) with the copolymer E/CTFE/n-BuA (40/55/5% by moles) with a ratio by weight 97/3

The blend has been prepared by mixing 30 g of the copolymer of layer A of Example 6 with 970 g of the copolymer of layer A1 of Example 4. Then the blend is pelletized in a single screw Brabender extruder in Hastelloy C-276 having a diameter of 18 mm and a length equivalent to 25 times the diameter, with a melt temperature of 270°C. Plaques having a thickness of 1,5 mm have been prepared from the granules by compression moulding.

Layer B)

Polyamide PA 12 having -NH₂ end groups equal to 22 µeq/g added with 0.4% by weight of diamine

The polyamide has been prepared by adding 1 kg of PA 12 in granules, having -NH₂ end groups equal to 22 µeq/g, with

0.4% by weight of hexamethylenediamine monocarbamate. Then it has been pelletized in a single screw Brabender extruder in Hastelloy C-276 of a diameter of 18 mm and a length equivalent to 25 times the diameter, with a melt temperature of 225°C. Plaques having a thickness of 1,5 mm have been obtained from the granules by compression moulding.

Preparation of the A/B laminate

The plaques of the single layers A and B, previously obtained, have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

By applying a mechanical force one tries to separate layer A from layer B.

One cannot measure the adhesion force. Increasing applied force cause the breaking of the manufactured article without having separation.

EXAMPLE 10 (comparative)

Layer A1)

The polymer of Example 4, E/CTFE 49/51% by moles has been used.

Layer B)

The polyamide of Example 8, PA 12 with $-NH_2$ end groups equal to 22 $\mu eq/g$ added with 1% by weight of diamine, has been used.

Preparation of the A1/B laminate

The plaques of the single layers, A1 and B, previously obtained have been overlapped and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

The A1/B laminate does not show any adhesion between its components.

EXAMPLE 11

A/B1 laminate with interposed the tie-layer B

Layer A)

The polymer of Example 1 (E/CTFE/n-BuA 48.6/51/0.4% by moles) is used to prepare a plaque by compression moulding.

Layer B)

From the polyamide of Example 1 (PA 12 having -NH₂ end groups equal to 110 µeq/g, a plaque having a thickness of 0.3 mm (tie-layer) has been obtained by compression moulding.

Layer B1)

The same polyamide of Example 2 (PA 12 having -NH₂ end groups equal to 22 µeq/g) is used to prepare a plaque.

Preparation of the A/B/B1 multilayer

The plaques of the single layers A, B and B1, previously obtained, have been overlapped in the order A/B/B1 and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

By a mechanical force one tries to separate layer A from layer B1 of the multilayer A/B/B1.

One cannot measure the separation force. This shows that

the multilayer of the invention shows a high adhesion among the layers.

EXAMPLE 12

Al/B laminate with interposed the tie-layer A

Layer Al)

The polymer of Example 4 (E/CTFE 49/51% by moles) is used to prepare a plaque.

Layer A)

From the copolymer of Example 6 (E/CTFE/n-BuA 40/55/5% by moles) a plaque having a thickness of 0.3 mm (tie-layer) has been obtained by compression moulding.

Layer B)

The polyamide of Example 9 (PA 12 having -NH_2 end groups equal to 22 $\mu\text{eq/g}$, added with 0.4% by weight of diamine) has been used to prepare a plaque.

Preparation of the Al/A/B multilayer

The plaques of the single layers Al, A and B, previously obtained, have been overlapped in the order Al/A/B and kept under pressure at a temperature of 270° for 10 minutes.

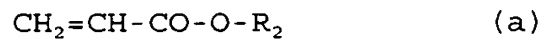
By applying a mechanical force one tries to separate layer Al from layer B of the Al/A/B multilayer.

One cannot measure the separation force. This shows that the multilayer of the invention shows a high adhesion among the layers.

CLAIMS

1. Multilayer manufactured articles comprising at least one laminate between:

- A) a layer based on thermoprocessable copolymers of ethylene with chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene modified with acrylic monomers of formula:



wherein R_2 is an hydrogenated radical from 1 to 20 carbon atoms, of alkyl, linear or branched type, cycloalkyl type, or H; R_2 optionally contains Cl, O, N and/or one or more functional groups selected from -OH, -COOH, epoxide, ester or ether; wherein the amount of the monomer (a) is in the range 0.01-15% by moles with respect to the sum of the monomers of ethylene and of CTFE and/or TFE; and

- B) a layer based on polyamides having an amount of $-\text{NH}_2$ end groups in the range 40-300 $\mu\text{eq/g}$, preferably 45-150 $\mu\text{eq/g}$.

2. Multilayer manufactured articles according to claim 1 wherein the thermoprocessable copolymers of layer A) are formed by:

- from 10 to 70% by moles, preferably from 35 to 55% of ethylene;

- from 30 to 90% by moles, preferably from 45 to 65%, of a fluorinated monomer selected from tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, or mixtures thereof, preferably chlorotrifluoroethylene (CTFE);
 - from 0.05% to 15% by moles of the acrylic comonomer (a) referred to the sum of the previous monomers, preferably n-butylacrylate.
3. Multilayer manufactured articles according to claims 1-2 wherein layer A) is formed by a blend between the copolymers of layer A) and the same copolymers not modified with the acrylic monomer, with the proviso that the blend contains an amount of acrylic monomer of formula (a) in the range 0.01%-15% by moles with respect to the total sum of the monomers of ethylene and of CTFE and/or TFE present in the blend.
4. Multilayer manufactured articles according to claims 1-3 wherein the polyamides of layer B) are formed by a mixture of polyamides having a different content in -NH_2 end groups with the proviso that the mixture contains an amount of -NH_2 end groups higher than 40 $\mu\text{eq/g}$.
5. Multilayer manufactured articles according to claims 1-4 wherein instead of layer B) a blend is used between a polyamide having an amount of -NH_2 end groups lower than 40 $\mu\text{eq/g}$ with 0.01-5% by weight, preferably with 0.1-2%

by weight of one or more diamines.

6. Multilayer manufactured articles according to claim 5 wherein the diamines are selected from the group formed by hexamethylenediaminecarbamate, N,N'-dicinnamylidene-1,6 hexandiamine, dodecyldiamine and decyldiamine, para-xylylendiamine.
7. Multilayer manufactured articles according to claims 1-6 wherein on layer A) a layer A1 is placed based on copolymers of ethylene with chlorotrifluoroethylene and/or tetrafluoroethylene not containing the acrylic monomer (a), and/or on the free surface of layer B) a layer B1) is placed based on polyamide having an amount of $-NH_2$ end groups lower than $40 \mu\text{eq/g}$.
8. Multilayer manufactured articles according to claims 1-7 under the form of "fuel lines", sheath-core fibers.